

**О.В. ШОВКОПЛЯС**, аспірант, ДВНЗ «УДХТУ», м. Дніпропетровськ,  
**О.В. ЗАЙЧУК**, канд. техн. наук, доц., ДВНЗ «УДХТУ»,  
**Я.І. БІЛИЙ**, докт. техн. наук, проф., ДВНЗ «УДХТУ»

## **ВИКОРИСТАННЯ ГРАНУЛЬОВАНОГО ДОМЕННОГО ШЛАКУ ДЛЯ СИНТЕЗУ КЕРАМІЧНИХ ПІГМЕНТІВ СИНЬОЇ КОЛІРНОЇ ГАМИ**

В роботі експериментально встановлені особливості зміни забарвлення кобальтвмісних композицій системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , отриманих на основі гранульованого доменного шлаку. Розроблені практичні склади керамічних пігментів синьої колірної гами та вивчен їх фазовий склад. Введення синтезованих пігментів при помелі глазурних та емалевих фрит забезпечує отримання склопокриттів з високими якісними та стабільними оптико-колірними показниками.

В работе экспериментально установлены особенности изменения расцветки кобальтсодержащих композиций системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , полученных на основе гранулированного доменного шлака. Разработанные практические составы керамических пигментов синей цветовой гаммы и изучен их фазовый состав. Введение синтезированных пигментов при помоле глазурных и эмалевых фритт обеспечивает получение стеклопокрытий с высокими качественными и стабильными оптико-цветовыми показателями.

In the work experimentally obtained the peculiarities of staining cobalt-contain compositions of the system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , obtained based on granulated blast furnace slag. Practical storage pigments blue color scheme, and studied their phase composition. Introduction of the synthesized pigments glass and enamel coatings provides a high quality and stable optical-color indicators.

При виробництві керамічних пігментів синьої колірної гами в якості основного забарвлюючого компоненту застосовують оксид кобальту сумісно зі значною кількістю технічно чистих компонентів, зокрема кальційалюмосилікатної системи [1]. Зазначене викликає інтерес до можливого розширення сировинної бази для виготовлення керамічних пігментів за рахунок використання оксидів вказаної системи із вторинної сировини, що обумовлює можливість одночасного зниження як матеріальних, так і енергетичних витрат на їх виробництво. На наш погляд дослідження в такому напрямку як з наукової, так і практичної точки зору, безумовно, є актуальними [2]. В той же час в літературі практично відсутні дані щодо застосування у пігментній технології вторинних матеріалів металургійного комплексу і, зокрема, гранульованого доменного шлаку.

Варто зазначити, що даний різновид металургійних шлаків відрізняється достатньо високою стабільністю хімічного складу, а основні оксиди, що в ньому містяться (табл. 1), згідно літературних та патентних даних [1, 3, 4], є базовими компонентами багатьох відомих практичних складів керамічних пігментів синьої колірної гами.

Таблиця 1

Хімічний склад дослідного доменного шлаку, мас. %

Найменування матеріалу	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Доменний гранульований шлак	38,46	7,16	46,04	4,91	0,49	0,28	0,22	0,51	0,32	1,61

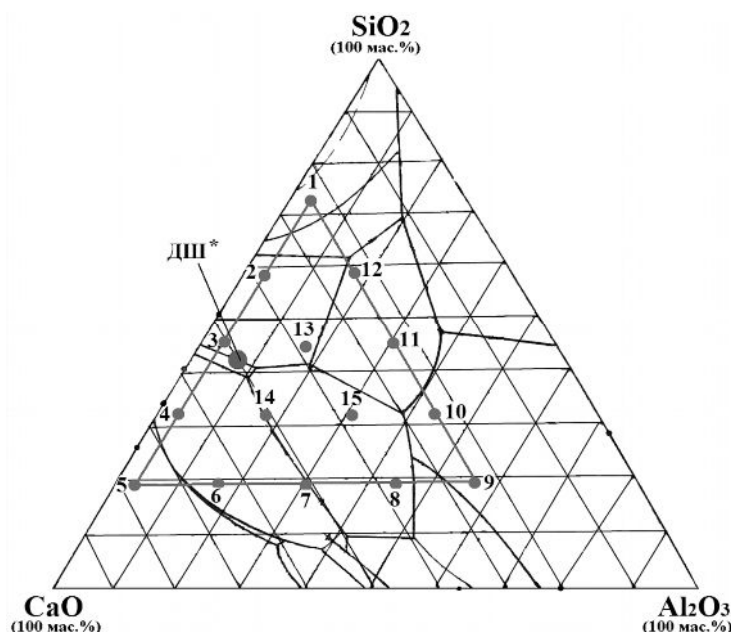
Дослідженнями, проведеними нами раніше [5], були вивчені закономірності зміни забарвлення кобальтвмісних композицій базової кальційалюмосилікатної системи, отриманих на основі технічно чистих сировинних матеріалів. При цьому встановлено, що насиченість синього та бузкового забарвлення синтезованих композицій в значній мірі залежить від їх кислотно-основних властивостей та температурних умов випалу.

Саме тому виник інтерес до вивчення особливостей зміни забарвлення при випалі кобальтвмісних композицій, отриманих з використанням в якості базової сировини доменного шлаку, з подальшим отриманням практичних складів таких пігментів синьої колірної гами. Область дослідних складів в кальційалюмосилікатній системі була обмежена вмістом шлаку не менше 50 мас. % при відповідній додатковій підшихтовці компонентів чистими сировинними матеріалами: кварцовим піском, технічним глиноземом і крейдою. Вміст оксиду кальцію в дослідних шихтах в цілому варіювався у межах 23,02 – 77,19 мас. %, оксиду алюмінію – 3,58 – 57,75 мас. %, а діоксиду кремнію – 19,23 – 73,40 мас. %. Розміщення експериментальних точок в базовій трьохкомпонентній системі наведено на рис. 1. Оксид кобальту вводили до складу дослідних шихт у кількості 2,5 мас. ч., що дозволило досить чітко оцінити тенденцію та особливості зміни забарвлення композицій дослідних шихт. Випал останніх проводили в електропечі в інтервалі температур 1050 – 1150 °C з шагом в 50 °C і витримкою протягом однієї години.

Характеристика синтезованих композицій наведена в табл. 2.

Експериментально встановлено, що для композицій, які знаходились в області псевдопотрійної системи з постійним вмістом Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, і випалом

при 1050 °С, зі збільшенням концентрації оксиду кальцію в їх складі до 36,33 мас. % відмічено поступове зниження чистоти бузково-синього забарвлення дослідних порошків, яке переходить в синювато-сіре.



ДШ\* – точка, яка відповідає складу доменного шлаку у перерахунку на основні компоненти базової системи

Рис. 1. Розташування експериментальних точок у дослідній області системи CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>

Відзначене супроводжується переходом значень колірному тону з фіолетової (400 нм – для складу 1) у пурпурну частину спектру ( $\lambda = 576'$  нм – для складу 2), а також зниженням КДВ від 33,17 до 32,48 %. Подальше зростання вмісту оксиду кальцію (склади 3 – 5) обумовлює формування сірого забарвлення, яке переходить у бежево-сіре, що підтверджується зміщенням домінуючої довжини хвилі (560 нм) у більш довгохвильову частину спектру – жовтогарячу (591 – 597 нм) і одночасним збільшенням показника дифузного відбиття до 46,18 % (табл. 2).

Підвищення температури випалу в зазначеній області системи до 1150<sup>0</sup>С викликає суттєву інтенсифікацію твердофазових реакцій, пов'язаних з утворенням фаз-носіїв кольору, про що свідчить посилення ступеню насиченості і чистоти синього забарвлення дослідних композицій. При цьому гранична концентрація оксиду кальцію, що забезпечує отримання композицій синьої колірної гама зміщується в область, що відповідає складу 4. Це підтверджується як візуальною оцінкою кольору отриманих композицій, так і зміною оптико-колірних показників (табл. 2).

Характеристики дослідних композицій на основі доменного шлаку з додаванням оксиду кобальту

Номер складу	Харктеристика шихт		Температури випалу і характеристики дослідних композицій											
			1050 °C					1100 °C					1150 °C	
	λ, нм	КДВ, %	λ, нм	КДВ, %	Колір (візуально)	λ, нм	КДВ, %	λ, нм	КДВ, %	Колір (візуально)	λ, нм	КДВ, %	Колір (візуально)	
1	600	34,56	575'	33,17	Світлий бузково-синій з сірим відтінком	574'	38,31	Світлий бузково-синій зсірим відтінком	575'	40,45	Світлий бузково-синій	575'	40,45	Світлий бузково-синій
2	570	42,38	576'	32,48	Світлий сірчавато-синій з бузковим відтінком	576'	32,25	Світло-синій з бузковим відтінком	576'	26,40	Світло-синій з насиченим бузковим відтінком	576'	26,40	Світло-синій з насиченим бузковим відтінком
3	590	47,15	560	36,15	Сірий з рожевим відливом	550'	37,13	Сірий з бузковим відтінком	577'	28,26	Бузково-блакитний з сірим відтінком	577'	28,26	Бузково-блакитний з сірим відтінком
4	510	52,34	597	39,05	Бежево-сірий з рожевим відтінком	595	37,93	Бежево-сірий з насиченим рожевим відтінком	577'	33,70	Насичений бузково-блакитний	577'	33,70	Насичений бузково-блакитний
5	585	57,75	591	46,18	Світлий бежево-сірий з рожевим відтінком	594	43,19	Бежево-сірий з рожевим відтінком	650	38,60	Сірий з рожевим відтінком	650	38,60	Сірий з рожевим відтінком
6	575'	53,44	594	42,71	Світлий бежево-сірий з рожевим відтінком	596	39,73	Бежево-сірий з рожевим відтінком	620	32,75	Сірий з рожевим відтінком	620	32,75	Сірий з рожевим відтінком
7	595	47,10	620	36,80	Бежевато-сірий з рожевим відтінком	605	35,59	Бежево-сірий	510'	32,53	Сірий з легким блакитним відтінком	510'	32,53	Сірий з легким блакитним відтінком
8	589	40,96	574'	35,75	Сірий з блакитним відтінком	578'	34,05	Світлий сіро-блакитний	580'	29,94	Світлий бузково-блакитний з сірим відтінком	580'	29,94	Світлий бузково-блакитний з сірим відтінком
9	580	33,94	577'	32,35	Світлий синьо-блакитний	577'	31,65	Світлий синьо-блакитний	577'	29,59	Світлий синьо-блакитний	577'	29,59	Світлий синьо-блакитний
10	593	33,11	577'	29,16	Світлий блакитно-синій	577'	28,78	Світлий блакитно-синій	578'	25,35	Блакитно-синій	578'	25,35	Блакитно-синій
11	591	34,03	578'	29,93	Світло-синій з легким сірчавато-бузковим відтінком	577'	33,09	Світло-синій з бузковим відливом	577'	23,12	Синій з насиченим бузковим відтінком	577'	23,12	Синій з насиченим бузковим відтінком
12	581	32,62	575'	29,98	Світло-синій з сірчавато-бузковим відтінком	576'	35,09	Світло-синій з бузковим відливом	576'	22,01	Насичений синій з бузковим відтінком	576'	22,01	Насичений синій з бузковим відтінком
13	591	31,24	577'	27,29	Світло-синій з сірчавато-блакитним відтінком	576'	30,53	Світло-синій з блакитним відтінком	505'	26,18	Синій з блакитним відливом	505'	26,18	Синій з блакитним відливом
14	594	41,10	573'	30,48	Темно-сірий з бежевим відливом	576'	36,46	Блакитно-сірий	576'	34,19	Блакитно-сірий	576'	34,19	Блакитно-сірий
15	590	32,20	576'	28,31	Блакитно-синій з сірим відтінком	577'	25,29	Синій	577'	17,79	Насичений синій	577'	17,79	Насичений синій

При випалі композицій, які характеризуються постійним вмістом кремнезему (склади 5 – 9, при температурі 1050 °С) зі збільшенням концентрації оксиду алюмінію в їх складі відбувається поступова зміна кольору від світлого бежево-сірого з рожевим відтінком до світлого синьо-блакитного; зростання кількості  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в таких пігментах до 28,59 мас. % (композиція складу 7) призводить до підвищення інтенсивності їх бежево-сірого забарвлення, що також корелюється із зміною оптико-колірних показників отриманих порошків. При цьому має місце зростання значень  $\lambda$  до 620 нм при одночасному падінні КДВ до 36,80 %. Подальше зростання температури випалу композиції складу 7 до 1150 °С призводить до утворення блакитного відтінку основного сірого кольору, що обумовлює перехід довжини хвилі з жовтогарячої (620 нм) у пурпурну область спектру з  $\lambda = 510$  нм та зниження показника дифузного відбиття відповідно від 36,80 до 32,53 %. Збільшення концентрації оксиду алюмінію до максимальної (54,66 мас. %) в складах композицій з постійним вмістом  $\text{SiO}_2$  викликає утворення світлого синьо-блакитного забарвлення, яке характеризується довжиною хвилі 577 нм і при підвищенні температури випалу до 1150 °С стає більш насиченим, що проявляється у певному зниженні значень КДВ від 32,35 до 29,59 %.

Синтез композицій, в яких варіювався вміст кремнезему і глинозему при постійній концентрації оксиду кальцію (склади 9 – 12), в температурному інтервалі 1050 – 1150 °С викликає формування синього їх забарвлення з різними відтінками і інтенсивністю в усьому діапазоні концентрацій зазначених компонентів. Так, збільшення кількості діоксиду кремнію до 35,07 мас. % (склад 10) викликає утворення блакитно-синього кольору порошку, інтенсивність якого збільшується зі зростанням температури їх синтезу до 1150 °С, що підтверджується зниженням КДВ з 29,16 до 25,35 %. Колірний тон таких композицій знаходиться у межах 577' – 578' нм, що відповідає пурпурній області спектру. Подальше зростання концентрації  $\text{SiO}_2$  в зазначеній системі (склади 11, 12) обумовлює насичення основного синього кольору бузковим відтінком, який посилюється при підвищенні температури випалу дослідних композицій до 1150 °С. При цьому має місце зростання їх КДВ до 29,98 – 35,09 % (для температурного інтервалу синтезу 1050 – 1100 °С) і, навпаки, падіння до 22,01 % – для температури 1150 °С. Колірний тон для таких композицій знаходиться в межах 575' – 577' нм.

При одночасному варіюванні трьох компонентів у складі шихт в багатокальцієвій частині дослідної області базової системи (склад 14) при темпера-

турі 1050 °С утворюється темно-сірий колір, який переходить у блакитно-сірий зі збільшенням температури випалу до 1150 °С. Така зміна колірного відтінку супроводжується зміною значень домінуючої довжини хвилі з 573' до 576' нм (пурпурна область спектру) та зростанням КДВ від 30,48 до 34,19 – 36,46 %.

У висококремнеземистій частині дослідної області (склад 13) має місце синє забарвлення, насиченість якого зростає з підвищенням температури синтезу, а блакитний відтінок при цьому майже повністю невідчується зі збільшенням температури випалу до 1150 °С. Колірний тон таких пігментів знаходиться у межах 505' – 576' нм, а КДВ – 26,18 – 30,53 %.

Зі зростанням кількості глинозему у складі вказаних шихт (склад 15) колір випалених порошків змінюється найбільш суттєво: з світлого блакитно-синього на насичений синій при відповідному зростанні температури випалу до максимальної. Відзначене підтверджується падінням показника дифузного відбиття з 28,31 до 17,79 % при колірному тоні 575' – 576' нм.

Таким чином, в результаті проведених досліджень в цілому встановлено, що найбільш перспективною для отримання практичних складів керамічних пігментів синьої колірної гами на основі доменного шлаку є область дослідної системи, яка характеризується високим вмістом кремнезему і глинозему.

Крім того, порівнюючи вище відмічені експериментальні дані, слід також відмітити, що композиції, які містили в якості основного компоненту промисловий доменний шлак, відрізняються більш насиченим та яскравим синім забарвленням при більш низьких температурах випалу на відміну від композицій, отриманих з технічно чистої сировини [5]. Таку особливість формування забарвлення шлаквмісних композицій можна пояснити переважним вмістом скловидної фази у зазначеному відході металургійного виробництва, що обумовлює його високу реакційну здатність в процесі синтезу пігментів.

З метою отримання практичних складів керамічних пігментів для подальших досліджень із зазначеної області базової системи були обрані склади 1, 9 – 13 та 15. В таких композиціях збільшували вміст  $\text{CoO}$  до 30 мас. ч., що обумовлює формування максимально насиченого та чистого кольору пігментів при температурі випалу 1150 °С.

Введення синтезованих пігментів на помел промислової фритованої глазури, призначеної для нанесення на фаянсову плитку, не забезпечило одержання задовільної якості склопокриттів за рахунок утворення дефекту у вигляді спучення склошару, який обумовлений взаємодією пігментів з його

розплавом в процесі випалу. У зв'язку з відміченим, з метою утворення більшої кількості стійких до дії високотемпературного розплаву глазурі кобальтвмісних кристалічних фаз в подальшому збільшували температуру випалу дослідних композиційних шихт до 1200 – 1300 °С. Експериментальними даними при цьому встановлено, що найбільш стійкими по відношенню до дії базової фритованої глазурі були пігменти, синтезовані у висококремнеземистій (склад 1) та високоглиноземистій (склад 9) областях дослідної трьохкомпонентної системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , оптимальні температури синтезу яких становлять відповідно 1200 та 1300 °С. При цьому керамічний пігмент складу 1 характеризується синьо-бузковим забарвленням з КДВ 14,82 % та  $\lambda$  574 нм.

За даними проведеного рентгенофазового аналізу (рис. 2а) носієм кольору в такому пігменті переважно виступає силікат кобальту ( $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ), присутність якого підтверджується наявністю основних рефлексів на дифрактограмі, які відповідають цій сполуці ( $d \cdot 10^{-10} = 3,69, 2,45, 2,51$  і  $2,29$  м). Крім того, внаслідок ізоморфного заміщення катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  іони кобальту ( $2+$ ) також можуть входити до структури діопсиду ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) і воластоніту ( $\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), які є продуктами взаємодії меліліту, що викристалізовується з склофази доменного шлаку, і  $\beta$ -кварцем, який вводиться як підшихтовочний матеріал.

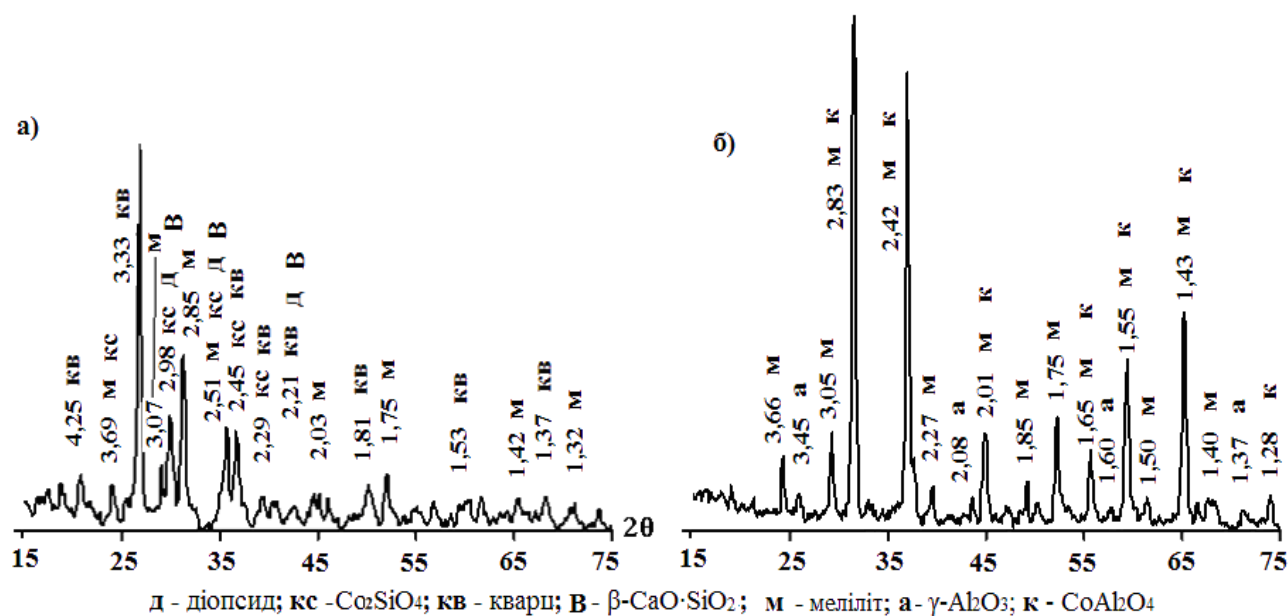


Рис. 3. Дифрактограми дослідних керамічних пігментів складу 1 (а) та 9 (б) з вмістом 30 мас. ч.  $\text{CoO}$

Пігмент складу 9 відрізняється темним синьо-блакитним забарвленням ( $\lambda = 575' - 576'$  нм, КДВ = 9,95 – 10,07 %) та згідно з даних рентгенофазового

аналізу (рис. 2б) в якості основної забарвлюючої фази містить алюмінат кобальту з характерними для нього дифракційними максимумами при  $d \cdot 10^{-10} = 2,83, 2,42, 2,01$  і  $1,28$  нм.

Введення синтезованих пігментів на помел глазурної та емалевої фрит у кількості 8 мас. ч. забезпечило отримання якісних склопокриттів зі стабільними оптико-колірними показниками, наведеними в табл. 3

Таблиця 3

Характеристика пігментовмісних склопокриттів

Номер пігменту	Кількість пігменту, що вводився мас. ч.	Глазурні				Емалеві			
		Температура випалу покриття, °С	Візуальна оцінка кольору	$\lambda$ , нм	КДВ, %	Температура випалу покриття, °С	Візуальна оцінка кольору	$\lambda$ , нм	КДВ, %
1	8	1100	Синє з бузковим відливом	575'	5,21	820	Бузково-синє	573'	13,07
9			Темно-синє	575'	3,96		Темно-синє	574'	4,28

Таким чином, за результатами експериментальних досліджень була встановлена можливість, доцільність та перспективність використання доменного шлаку в якості базової сировини для синтезу керамічних пігментів синьої колірної гама, а також синтезовані практичні склади керамічних пігментів зі стабільними оптико-коліориметричними характеристиками як самих пігментів, так і склопокриттів з їх введенням.

**Список літератури:** 1. Пиц И.В. Керамические пигменты / И.В. Пиц, Г.Н. Масленникова. – Минск: Высшая школа, 1987. – 132 с. 2. Производство керамических пигментов с использованием техногенных отходов // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: V Международной конференции студентов и аспирантов: сб. докладов. – Донецк, 2006. – С. 66 – 67. 3. Пат. 1821447 SU, МПК С 03 С 1/04. Керамический пигмент синий / Азимов Ш.Ю., Кодиров А.Я., Байшева А.Р.; заявитель и патентообладатель Ташкентский политехнический ин-т им. А.Р. Беруни. – № 4917344/33; заявл. 05.03.91; опубл. 15.05.93, Бюл. № 22. 4. Пат. 2304088 RU, МПК С 03 С 1/04. Керамический пигмент / Щепочкина Ю. А.; заявитель и патентообладатель Щепочкина Ю.А. – № 2006111175/03; заявл. 05.04.06; опубл. 10.08.07, Бюл. № 22. 5. Білий Я.І. Дослідження особливостей зміни забарвлення кобальтовмісних композицій системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , як базової для синтезу пігментів синьої колірної гама / Я.І. Білий, О.В. Зайчук, О.В. Шовкопляс, В.О. Глуховська // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 3. – С. 198 – 202.

Надійшла до редколегії 02.09.10